Diss.
2117 (21.

Digitized by Google

Dill. 2117 (41.

Digitized by Google

Ueber

Atomvolum, Isomorphismus

und

specifisches Gewicht.

Eine Abhandlung,

der

philosophischen Fakultät

der

Ludwigsuniversität Giessen

zur Erlangung der Erlaubnifs,

academische Vorlesungen

halten zu dürfen,

vorgelegt

von

Dr. *Hermann Kopp.*

Giessen 1841,
gedruckt bei Carl Lichtenberger.

Digitized by Google

Digitized by Google

Ueber Atomvolum, Isomorphismus und specifisches Gewicht.

Ich habe vor länger als zwei Jahren in meiner Inauguraldissertation und später in dem XLVII. Bande von Poggendorff's Annalen zuerst auf die Betrachtungsweise aufmerksam gemacht, die Mengen, in welchen sich die Körper zu chemischen Verbindungen vereinigen, nicht nur, wie vordem geschehen, dem *Gewichte*, sondern auch dem *Volum* nach anzusehen. Diese Arbeiten hatten ein anderes Ziel; ich konnte damals nur im Vorbeigehen auf diese Betrachtungsweise hindeuten und die am nächsten liegenden Resultate mittheilen. Ich habe indessen diesen Gegenstand weiter bearbeitet, und die neuen Resultate, welche ich gefunden, scheinen mir, wenn auch namentlich in der letztern der erwähnten Abhandlungen schon gewissermafsen angedeutet, und überhaupt ihrer grofsen Einfachheit wegen ungemein nahe liegend, doch interessant genug, um Bekanntmachung zu verdienen.

Wie sich die Körper, der ältern Ansicht zufolge, nach *Atomgewichten* vereinigen, so der neuern gemäfs nach *Atom-*

Digitized by Google

volumen *). Das Atomvolum eines Körpers ist der Quotient, aus seinem specifischen Gewichte in sein Atomgewicht. Sucht man so die Atomvolume einer Reihe von Körpern mit Benutzung der Atomgewichte nach irgend einem Systeme (Wasserstoff = 1 oder Sauerstoff = 100), so erhält man sie als Verhältnifszahlen, denen jedoch kein bestimmtes Atomvolum als Einheit oder Normalzahl zu Grunde liegt. Die im Folgenden gebrauchten Atomgewichte beziehen sich auf Sauerstoff = 100.

Der Begriff des *Atomvolums* entspringt also aus der gleichzeitigen Betrachtung des *Atomgewichts* und der *Dichtigkeit*. Der Begriff der *Dichtigkeit* ist die gleichzeitige Betrachtung der *Masse* und des *Volums*. Der Begriff der *Masse* ist in der Chemie die Basis, auf welche sich die Vorstellung von den *Atomgewichten* gründet. Der Begriff des *Volums* ist gleichfalls in der Chemie heimisch: ein regelmäfsig begrenztes Volum nennt man einen *Krystall*.

Hier haben wir den Zusammenhang zwischen *Atomgewicht*, *Atomvolum* und *Krystallform*.

Isomorphe Körper sind die, welche bei analoger Zusammensetzung dieselbe Krystallform haben.

Zwei Körper sind isomorph: ist das Atomgewicht (der Begriff der Masse) bei beiden verschieden, die Krystallform aber (der Begriff des Volums) bei beiden als isomorphen Körpern dieselbe, so wird das specifische Gewicht, (der aus beiden Begriffen resultirende) bei beiden verschieden seyn, bei jedem Körper von dessen Atomgewicht abhängen. Die

*) In den angeführten Aufsätzen schlug ich den Namen *specifisches Volum* vor; in der schätzbaren deutschen Bearbeitung von Graham's Chemie, wo das von mir in dieser Beziehung Vorgebrachte Aufnahme gefunden hat, ist der Name *Atomvolum* gebraucht, und ich stehe nicht an, diese weit bezeichnendere Benennung anzunehmen.

Digitized by Google

Dichtigkeit hängt stets ab von der in demselben Volum enthaltenen Masse.

Das Naturgesetz, auf welches diese wenigen Betrachtungen so einfach hinleiten, wird vollkommen von der Erfahrung bestätigt. Es läfst sich auf verschiedene Art ausdrücken; man kann sagen:

Bei isomorphen Körpern verhalten sich die specifischen Gewichte wie die Atomgewichte.

Isomorphe Körper haben gleiches Atomvolum.

Die kleinsten Theilchen isomorpher Körper sind nicht nur in der Form (Mitscherlich's Entdeckung), *sondern auch in der Gröfse einander gleich.*

Ich verstehe für jetzt unter isomorphen Körpern nur solche, welche analog zusammengesetzt gleiche Krystallform haben; ich schliefse vorläufig noch die Ausdehnung des Begriffes aus, die Bezeichnung isomorph auch auf solche Körper überzutragen, welche analoge Verbindungen von gleicher Krystallform eingehen; ich nenne für jetzt zwei Elemente isomorph, wenn sie selbst in derselben Form krystallisiren, nicht, wenn nur ihre analogen Verbindungen es thun; aber diese Verbindungen nenne ich isomorph.

Prüfen wir nun, in wiefern die Erfahrung unser Gesetz bestätigt, suchen wir, ob isomorphen Körpern gleiches Atomvolum zusteht. Die Mineralogie bietet uns viele Beispiele; die specifischen Gewichte künstlicher Verbindungen sind im Ganzen, trotz der Bemühungen Karsten's, noch viel unvollständiger bekannt, ob sie gleich uns sicherere Anhaltspunkte geben könnten, da die natürlich vorkommenden Substanzen nur selten chemisch rein sind. Ich beabsichtige, die Dichtigkeit der für unsern Zweck wichtigsten und hierauf noch nicht untersuchten, künstlich darzustellenden Körper zu bestimmen; die in dieser Beziehung bereits angestellten Versuche sind im Folgenden mit aufgeführt.

Digitized by Google

Im Nachstehenden ist stets die chemische Formel, das specifische Gewicht mit Angabe der Autorität (den Beobachter bezeichnet der blofse Name, den Referenten ein beigefügtes *), das Atomgewicht und das aus jeder Bestimmung der Dichtigkeit resultirende Atomvolum mitgetheilt. Bei der oft grofsen Differenz der einzelnen Angaben des specifischen Gewichts für denselben Körper unter einander, mufste ich, um willkührliche Auswahl zu meiden, eine vollständigere Mittheilung der gefundenen Dichtigkeiten durchführen.

Unter den Elementen haben dieselbe Krystallform Silber und Gold:

Au	19,258	Brisson		1243,0	64,54
Ag	10,428	Karsten		1351,6	129,61
				675,8	64,80

(Die Zahl 1351 ist die von Berzelius als Atomgewicht des Silbers angenommene, die Zahl 675 wurde neuerdings von Regnault als übereinstimmend mit dem Dulong'schen Gesetze vertheidigt.)

Auch Kalium und Natrium:

K	0,865	Gay-Lussac u. Thénard		489,92	566,39
Na	0,972	Dieselben		290,90	299,27
				581,80	598,54

(Das Atomgewicht des Natriums doppelt so hoch zu setzen, als diefs bisher gebräuchlich war, vorzuschlagen, fand man schon früher sich veranlafst, Clarke z. B. (diese Annalen, B. XXVII S. 167), um zu der gleichen Krystallform des schwefelsauren Natrons und des übermangansauren Baryts auch analoge Zusammensetzung zu finden. Es ist bemerkenswerth, dafs die Befolgung des Vorschlags dem Natrium nahe gleiches Atomvolum mit dem Kalium giebt.)

Digitized by Google

Unter den Oxyden sind isomorph Zinnoxyd und Titansäure:

SnO_2	6,960	Mohs	935,29	134,38
TiO_2	4,202	Breithaupt	503,69	119,87
	4,254			118,40
	4,249	Mohs		118,54
	3,759	Breithaupt		134,00
	3,826	Mohs		131,65

(Die Angabe von Mohs für Zinnoxyd geht auf krystallisirtes Zinnerz. — Die drei ersten Angaben für Titansäure gelten für Rutil, welcher stets Beimengungen enthält, welche das specifische Gewicht vergröfsern, das Atomvolum verkleinern, und deren Einwirkung auf das Atomgewicht hier nicht mit in Rechnung gezogen wurde; was die Abweichungen erklärt. Zur Vergleichung sind noch die beiden letzten Angaben, für Anatas, hinzugesetzt.)

Weiter sind isomorph Thonerde, Eisenoxyd und Chromoxyd:

Al_2O_3	3,909	Mohs	642,33	164,32
	3,979			161,43
	3,995	Mohs		160,78
	4,023			159,67
	3,562	Musschenbroek		180,33
	3,531	Brisson		181,93
Fe_2O_3	5,225	Boullay	978,43	187,26
	5,24	Leonhard *		186,72
	5,30			184,61
	5,251	Mohs		186,33
Cr_2O_3	5,21	Wöhler	1003,6	192,63

(Hinsichtlich der Dichtigkeit der Thonerde gehen die Angaben von Mohs und Breithaupt auf (stets mit schwereren Substanzen verunreinigten) Korund, die Beobachtung

Digitized by Google

Musschenbroek's auf Sapphir, die Brisson's auf Rubin, — Beim Eisenoxyd geht die Angabe von Boullay auf künstlich dargestelltes, die andern auf natürlich vorkommendes. — Die Dichtigkeit des Chromoxydes bestimmte Wöhler an künstlich erzeugten Krystallen.)

Der Ilmenit hat mit diesen Oxyden analoge Zusammensetzung und gleiche Krystallform, mithin auch gleiches Atomvolum:

$Fe+Ti,O_3$	4,729	Breithaupt	942,90	199,39
	4,793			196,72
	4,75	Kupffer		198,51
	4,78			197,26

Folgende Mineralien haben ebenfalls unter sich gleiche Krystallform: Spinell, Gahnit, Chromeisenerz, Franklinit, Magneteisenstein:

$MgO,\ Al_2O_3$	3,48	Breithaupt	900,68	258,82
	3,62			248,81
$\frac{1}{2}(ZnO,\ Al_2O_3)$	4,232	Mohs	1113,6	263,12
$\frac{1}{2}(MgO,\ Al_2O_3)$	4,410	Abich	1171,8	265,71
$\frac{1}{2}(FeO,\ Cr_2O_3)$	4,439			263,97
$\frac{1}{2}(ZnO,\ Fe_2O_3)$	5,091	Mohs	1453,0	285,41
$\frac{1}{2}(MnO,\ Fe_2O_3)$				
$FeO,\ Fe_2O_3$	5,094	Mohs	1417,6	278,28

(Die Formeln sind die von Berzelius gegebenen, mit Ausnahme der für Chromeisenerz, welche nach Abich's Analyse von diesem aufgestellt worden ist.)

Von Schwefelverbindungen sind isomorph:

Kupferglanz und Silberkupferglanz:

$Cu_2\ S$	5,695	Mohs	992,56	174,28
	5,735			173,07
$Cu+Ag,S$	6,255	Stromeyer	1272,7	203,47

Digitized by Google

(In der letzten Formel durfte als Atomgewicht des Silbers nur die Hälfte der Berzelius'schen Zahl genommen werden.)

Ferner Antimonglanz und Auripigment:

$Sb_2 S_3$	4,620 Mohs 4,626 Breithaupt 4,850 Musschenbroek		2216,4	479,75 479,11 456,99
$As_2 S_3$	3,313 Musschenbroek 3,480 Mohs 3,459 Karsten		1543,6	465,91 443,55 446,24

Kobaltglanz und Nickelglanz:

$Co S_2 + Co As_2$	6,298	Mohs	2080,4	330,32
$Ni S_2 + Ni As_2$	6,238 6,331	Breithaupt	2081,8	333,72 328,83

Lichtes und dunkles Rothgültigerz:

$Ag_3 S_3 + As_2 S_3$	5,531 5,592 5,524	Breithaupt Mohs	6201,9	1121,3 1109,1 1122,7
$Ag_3 S_3 + Sb_2 S_3$	5,787 5,844 5,831	Breithaupt Mohs	6874,7	1187,9 1176,4 1179,0

Arsenikfahlerz (Tennantit) und Antimonfahlerz:

$Cu_6 S_3, As_2 S_3$ $+ 2 (Cu_6 S_3, As_2 S_3)$	4,375	Phillips	13563,7	3100,3
$Cu_6 S_3, Sb_2 S_3$ $+ 2 (Pb_3 S_3, Sb_2 S_3)$	5,763	Mohs	18600,9	3227,6

(Die Formel für den Tennantit wird von Einigen anders angegeben; doch stimmt die hier angenommene ziemlich mit den Analysen; der Eisengehalt des Minerals ist dabei vernachlässigt.)

Des Isomorphismus von Schwefelblei und Selenblei mag hier gleichfalls Erwähnung geschehen:

Digitized by Google

Pb S	7,220	Musschenbroek	1495,7	207,16
	7,587	Brisson		197,13
Pb Se	8,20	Leonhard *	1789,1	218,18
	8,80			203,30

Die reichste Ausbeute für den Isomorphismus bieten die Salze. Ich will hier diejenigen durchgehen, über deren Dichtigkeit wir Kenntnifs besitzen.

Der Talkspath, der Bitterkalk, der Mesitinspath, der Kalkspath, der Eisenspath, der Manganspath, der Zinkspath bilden eine grofse Gruppe isomorpher Körper:

MgO, CO_2	2,808	Breithaupt	534,79	190,45
	3,001	Mohs		178,20
	3,112			171,85
	2,88	Naumann *		185,69
	2,97			180,06
$\frac{1}{2}(MgO, CO_2)$ (CaO, CO_2)	2,884	Mohs	583,62	202,36
$\frac{1}{2}(MgO, CO_2)$ (FeO, CO_2)	3,35	Mohs	625,22	186,62
	3,363			185,90
CaO, CO_2	2,721	Mohs	632,46	232,43
	2,750	Neumann		229,98
FeO, CO_2	3,829	Mohs	715,65	186,90
	3,872	Neumann		184,82
	3,6	Naumann *		198,79
	3,9			183,50
MnO, CO_2	3,55	Mohs	722,34	203,48
	3,592			201,10
ZnO, CO_2	4,442	Mohs	779,67	175,52
	4,4	Naumann *		177,20
	4,5			173,26

Der Arragonit, der Junkerit, der Strontianit, der Witherit, das Weifsbleierz sind isomorph:

Digitized by Google

CaO, CO_2	2,931	Mohs	632,46	215,78	
	2,995	Breithaupt		211,17	
FeO, CO_2	3,815	Mohs	715,65	187,59	
SrO, CO_2	3,605	Mohs	923,73	256,24	
	3,625	Karsten		254,82	
BaO, CO_2	4,302	Karsten	1233,3	286,68	
	4,301	Mohs		286,75	
	4,338	Kirwan		284,30	
PbO, CO_2	6,465	Mohs	1670,9	258,46	
	6,428	Karsten		259,94	

Ebenso der Schwerspath, der Strontspath und der Bleivitriol:

BaO, SO_3	4,200	Karsten	1458,1	347,15	
	4,446	Mohs		327,95	
SrO, SO_3	3,588	Karsten	1148,5	320,08	
	3,953	Breithaupt		290,52	
PbO, SO_3	6,169	Karsten	1895,7	307,29	
	6,298	Mohs		301,00	

Auch die salpetersauren Salze von Baryt, Strontian und Bleioxyd:

BaO, N_2O_5	2,915	Hassenfratz	1633,9	560,51	
	3,185	Karsten		513,00	
SrO, N_2O_5	2,890	Karsten	1324,3	458,25	
	3,006	Hassenfratz		440,57	
PbO, N_2O_5	4,400	Karsten	2071,5	470,80	
	4,769	Breithaupt		434,37	

Das molybdänsaure Bleioxyd kommt in denselben Krystallen vor, wie das wolframsaure Bleioxyd und wie der wolframsaure Kalk:

PbO, MoO_3	6,7	Gmelin *	2293,0	342,25	
	6,698	Leonhard *		342,35	
	6,760	Mohs		339,20	

Digitized by Google

PbO, WO_3	8,10	Leonhard *	2877,7	355,27
	8,0	Gmelin *		359,72
CaO, WO_3	6,040	Karsten	1839,2	304,50
	5,800	Meissner *		317,10
	6,028			305,11
	5,576	Derselbe		329,85

(Bei dem letzten Minerale geht die Beobachtung Karsten's auf reinen, die beiden ersten Angaben Meifsner's auf grauen, die letzte auf braunen Tungstein.)

Das wasserfreie schwefelsaure Natron krystallisirt in den Formen des schwefelsauren Silberoxyds:

NaO, SO_3	2,631	Karsten	892,06	339,05
	2,462	Mohs		362,33
AgO, SO_3	5,341	Karsten	1952,8	365,65

Der Olivenit ist mit dem Libethenit isomorph:

Cu_4O_4, As_2O_5+2Aq	4,281	Bournon	3647,8	852,08
Cu_4O_4, P_2O_5+2Aq	3,6	Mohs	3100,1	861,14
	3,8			815,82

Das schwefelsaure Zinkoxyd krystallisirt wie die schwefelsaure Magnesia und das schwefelsaure Nickeloxyd:

ZnO, SO_3+7Aq	2,036	Mohs	1791,8	880,06
MgO, SO_3+7Aq	1,751	Mohs	1546,9	883,42
	1,674	Kp.		924,06
NiO, SO_3+7Aq	2,037	Kp.	1758,2	863,14

Das schwefelsaure Kupferoxyd wie das schwefelsaure Manganoxydul:

CuO, SO_3+5Aq	2,2	Gmelin *	1569,3	713,32
	2,274	Kp.		690,10
MnO, SO_3+5Aq	2,095	Kp.	1509,5	720,53
	2,087			723,28
	1,834	Gmelin*		823,06

Digitized by Google

Das schwefelsaure Kali wie das chromsaure:

KO, SO_3	2,623 Karsten 2,636 Wattson 2,662 Kp.	1091,1	415,97 413,91 409,87
KO, CrO_3	2,612 Thomson 2,640 Karsten 2,705 Kp.	1241,7	475,39 470,57 459,04

Die Doppelsalze aus schwefelsaurem Kali oder Ammoniumoxyd mit schwefelsaurer Thonerde, schwefelsaurem Eisenoxyd oder Chromoxyd sind isomorph. Die Zusammenstellung derjenigen, deren specifisches Gewicht ich bestimmt habe, ergiebt:

KO, SO_3 $Al_2O_3, 3SO_3$	$+24Aq$	1,724	Kp.	5936,5	3443,4
N_2H_8O, SO_3 $Al_2O_3, 3SO_3$	$+24Aq$	1,626 1,625	Kp.	5673,6	3489,2 3491,4
N_2H_8O, SO_3 $Fe_2O_3, 3SO_3$	$+24Aq$	1,712	Kp.	6009,7	3510,2
KO, SO_3 $Cr_2O_3, 3SO_3$	$+24Aq$	1,848	Kp.	6295,8	3406,8

Die Doppelsalze aus schwefelsaurem Kali oder Ammoniumoxyd mit schwefelsaurer Bittererde oder schwefelsaurem Kupferoxyd, Eisenoxydul, Manganoxydul, Cobaltoxydul, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Nickeloxyd sind gleichfalls isomorph. Diejenigen, deren Dichtigkeit wir kennen, geben folgende Resultate:

MgO, SO_3 N_2H_8O, SO_3	$+6Aq$	1,721 Thomson 1,696 Gmelin*		2262,5	1314,7 1334,0
CuO, SO_3 KO, SO_3	$+6Aq$	2,137	Kp.	2762,8	1292,8
CuO, SO_3 N_2H_8O, SO_3	$+6Aq$	1,757 1,756	Kp.	2499,9	1422,8 1423,7

Digitized by Google

$\left.\begin{matrix}MnO, SO_3\\N_2H_8O, SO_3\end{matrix}\right\}+6Aq$	1,930	Thomson	2450,1	1269,2	
$\left.\begin{matrix}ZnO, SO_3\\KO, SO_3\end{matrix}\right\}+6Aq$	2,153	Kp.	2770,4	1286,8	
$\left.\begin{matrix}NiO, SO_3\\KO, SO_3\end{matrix}\right\}+6Aq$	2,111 2,136	Kp.	2736,8	1296,4 1281,3	
$\left.\begin{matrix}NiO, SO_3\\N_2H_8O, SO_3\end{matrix}\right\}+6Aq$	1,801 Thomson 1,783 1,915 1,921	Kp.	2473,9	1373,6 1387,4 1291,8 1287,8	

Eine Reihe von kieselsauren Doppelsalzen ist noch isomorph; z. B. Diopsid, Hypersthen, Hedenbergit:

$\left.\begin{matrix}3CaO, Si_2O_3\\3MgO, Si_2O_3\end{matrix}\right)$	3,006 3,127	Mohs	4408,0	1466,7 1409,7
$\left.\begin{matrix}3MgO, Si_2O_3\\3FeO, Si_2O_3\end{matrix}\right)$	3,389	Mohs	4657,6	1374,3
$\left.\begin{matrix}3FeO, Si_2O_3\\3CaO, Si_2O_3\end{matrix}\right)$	3,582	Breithaupt	4950,6	1382,1

Der Chlor- oder Fluorapatit hat gleiche Krystallform mit dem Grün- und Braunbleierz:

$CaF_2+3(Ca_3O_3, P_2O_5)$	3,15 3,25	Naumann*	6670,9	2117,8 2052,6 2068,5
$CaCl_2+3(Ca_3O_3, P_2O_5)$	3,225	Mohs	6879,8	2184,1 2116,9 2133,3
$PbCl_2+3(Pb_3O_3, P_2O_5)$	7,0 Naumann* 7,050 Kersten		16964,6	2423,5 2406,3
$PbCl_2+3(Pb_3O_3, As_2O_5)$	7,2 Naumann* 7,208 Mohs		18607,9	2584,5 2581,6

Digitized by Google

(Für die verschiedenen Apatite finde ich keine besondern Angaben der Dichtigkeit, sondern nur für beide im Allgemeinen; auch können ihre specifischen Gewichte nur sehr wenig von einander abweichen. — Die für die beiden letzten nach Naumann angeführten Dichtigkeiten giebt dieser als die im Mittel gefundenen an; sie kommen also auch, noch gröfsere Uebereinstimmung gebend (reiner), vor).

Die vorstehenden, aus der Erfahrung entnommenen Belege scheinen mir hinlänglich das im Anfange ausgesprochene Naturgesetz zu bestätigen. Die Atomvolume isomorpher Körper kommen einander sehr nahe, die Betrachtung eines jeden Paars isomorpher Substanzen zeigt es uns; aber warum sind sie sich oft nicht vollkommen gleich? Die Differenzen, welche wir oben sahen, können in manchen Fällen von Beobachtungsfehlern, besonders aber von fremden Beimischungen in den fraglichen Substanzen herrühren, aber in andern läfst sich diefs nicht annehmen; was ist dann die Ursache davon?

Wir nennen zwei Körper isomorph, wenn bei analoger Zusammensetzung ihre Krystallform die nämliche ist, wir berücksichtigen nicht bei ihnen kleine Differenzen der Winkel, welche die Messung uns zeigt. So gut wir diese kleinen Verschiedenheiten in der Gestalt übersehen, und defsungeachtet an den sie zeigenden Körpern Isomorphismus anerkennen: mit demselben Rechte können wir die kleinen Differenzen unter den Atomvolumen isomorpher Körper vernachlässigen, und ihnen gleiches Atomvolum zuschreiben. Aber eine genauere Betrachtung zeigt noch mehr. Jeder Abweichung in den Winkeln, in den Axenverhältnissen, in der Gestalt bei isomorphen Körpern entspricht eine Ab-

Digitized by Google

weichung im Atomvolum; jede Verschiedenheit der Form spiegelt sich in einer Verschiedenheit des Atomvolums. Betrachten wir z. B. die Axenverhältnisse bei den rhombischen Krystallen von Witherit, Weifsbleierz, Strontianit, Arragonit, stellen wir sie zusammen mit den Atomvolumen für diese Substanzen (den Mitteln aus den oben für jedes Mineral angeführten), so ist, wenn wir für den ersten Zweck die Bezeichnungsweise nach Naumann beibehalten:

			Atomvolum:
BaO, CO_2	a : b : c =	0,7413 : 1 : 0,5950	285,91
PbO, CO_2		0,7236 : 1 : 0,6100	259,50
SrO, CO_2		0,7237 : 1 : 0,6096	255,53
CaO, CO_2		0,7205 : 1 : 0,6215	213,48

Die beiden, sich in der Form ähnlichsten Körper, kohlensaures Blei und kohlensaurer Strontian, haben das sich am nächsten kommende Atomvolum. Jede Aenderung der Form wird durch eine Aenderung des Atomvolums angedeutet.

Wir sehen dasselbe bei den zu demselben Systeme gehörigen Krystallen von Schwerspath, Strontspath, Bleivitriol. Die Axenverhältnisse sind:

BaO, SO_3	a : b : c =	0,7618 : 1 : 0,6206
SrO, SO_3		0,7816 : 1 : 0,6062
PbO, SO_3		0,7740 : 1 : 0,6090

Es erklärt sich nun, weshalb die Atomvolume von chromsaurem und schwefelsaurem Kali von einander abweichen, wenn sie gleich einander nahe kommen; die Messung der Winkel zeigt, dafs die Gestalt dieser beiden Salze, wenn auch ähnlich, doch keineswegs vollkommen dieselbe ist.

Bei den kohlensauren Salzen von Zinkoxyd, Manganoxydul, Eisenoxydul u. s. w. variirt das Atomvolum (das Mittel aus den oben angeführten) zwischen 175 und 231, die Krystalle dieser Salze sind aber auch unter sich nicht vollkommen gleich. An den Rhomboëdern, die sie bilden, variirt

Digitized by Google

der Polkantenwinkel von 107° 40′ bis 105° 5′, und die Reihenfolge, in welcher dieser Winkel bei den erwähnten Salzen abnimmt, ist genau dieselbe, wie die, worin das Atomvolum zunimmt:

	Polkantenwinkel.	Atomvolum.
Zinkspath	107° 40′	175,33
Talkspath	107° 25′	181,25
Mesitinspath	107° 14′	186,26
Eisenspath	107° 0′	188,50
Manganspath	106° 51′	202,29
Bitterkalk	106° 15′	202,36
Kalkspath	105° 5′	231,20

Die Abhängigkeit des Polkantenwinkels vom Atomvolum ergiebt sich hieraus auf das Evidenteste. Wir wollen eine möglichst einfache, rein aus der Erfahrung genommene Relation zwischen beiden aufstellen, da, wie sich weiter unten ergeben wird, wir bald Gelegenheit bekommen werden, sie zu brauchen. Heifse der Polkantenwinkel W, das Atomvolum allgemein V, gehen wir vom Zinkspathe aus und setzen wir das Atomvolum dieses Körpers V_1, so, dafs für ihn speciell $V = V_1$, so ist bei ihm aus dem Obigen (es ist zu berücksichtigen, dafs das Atomvolum zunimmt, wenn der Winkel abnimmt):

$$\frac{1}{W} = 0{,}000052973\ V = a\ V$$

Wir wollen nun $V - V_1 = D$ nennen, und allgemein setzen:

$$\frac{1}{W} = (a + bD + cD^2 \ldots.)\ V$$

und die Coëfficienten a, b, c aus den Beobachtungen für Zinkspath, Eisenspath und Kalkspath (welche ungefähr gleich weit aus einander liegen) herleiten. Die Bedingungsgleichungen sind dann:

Digitized by Google

$$0{,}000052973 = a + b\,(0) + c\,(0)^2$$
$$0{,}000049580 = a + b\,(13{,}17) + c\,(13{,}17)^2$$
$$0{,}000041160 = a + b\,(55{,}87) + c\,(55{,}87)^2$$

Daraus findet man:

$$a = + 0{,}000052973$$
$$b = - 0{,}00000027188$$
$$c = + 0{,}0000000010817$$

Die Zulässigkeit der so sich ergebenden Formel können wir prüfen; berechnen wir nach ihr den Polkantenwinkel der Körper, welche nicht zur Auffindung benutzt wurden, so erhalten wir ihn aus den im Mittel gefundenen Atomvolumen:

für Talkspath	107° 20′
„ Mesitinspath	107° 6′
„ Manganspath	106° 28′
„ Bitterkalk	106° 28′

ziemlich übereinstimmend mit den Beobachtungen.

Wird im Kalkspath ein Theil des kohlensauren Kalks durch kohlensaure Magnesia (mit kleinerem Atomvolum) ersetzt, so wird das Atomvolum des ganzen Körpers kleiner, sein Polkantenwinkel mithin stumpfer. Kann eine Aenderung des Atomvolums auch noch auf andere Weise, als durch Beimischung eines fremden, isomorphen Körpers hervorgebracht werden?

Die Physik bietet uns eine Analogie, welche uns hier einen Fingerzeig giebt. Bei denselben Körpern hängt das Lichtbrechungsvermögen von der Dichtigkeit ab. Wässerige Salzsäure bricht das Licht um so stärker, je concentrirter sie ist; das Brechungsvermögen steht im graden Verhältnisse zur Dichtigkeit. Man kann also dieſs Vermögen einer Salzsäure kleiner machen durch Zusatz von Wasser, aber auch noch auf andere Weise, nämlich durch Erwärmung, denn sowie dadurch die Dichtigkeit abnimmt, so auch hier wieder-

Digitized by Google

um das Lichtbrechungsvermögen. Durch Erwärmung kann also derselbe Erfolg hervorgebracht werden, wie durch Zusatz eines fremden Körpers. Bei dem Zusammenhange zwischen Gestalt und Atomvolum der jetzt in Rede stehenden Salze ist es ebenso. Durch Erwärmung wird die Dichtigkeit geringer, das Atomvolum gröfser, mithin der Polkantenwinkel weniger stumpf. Würde sich der Krystall nach allen Richtungen gleich durch die Wärme ausdehnen, so könnten sich die Winkel nicht ändern; er mufs sich nach den verschiedenen Axen ungleich ausdehnen. Das ist die von Mitscherlich auf dem Wege des Experiments gefundene, merkwürdige Thatsache der Winkeländerung durch Erwärmung.

Ich habe beiläufig einige Versuche gemacht, die Dichtigkeitsabnahme des Kalkspaths durch die Wärme kennen zu lernen. 15,386 Kalkspath (Krystalle aus Island) verloren im Wasser von 15°,4 an Gewicht 5,662, in Wasser von 58°,0 5,620. Das specifische Gewicht des Kalkspaths ist also auf Wasser von 0° reducirt:

bei 15°,4 = 2,71519; bei 58°,0 = 2,70025.

Setzt man die Dichtigkeitsänderung des Kalkspaths der Temperaturänderung proportional, so erhält man sein specifisches Gewicht:

bei 0° = 2,72059; bei 100° = 2,68552.

Das Atomvolum folgt hieraus:

bei 0° = 232,47; bei 100° = 235,50,

und Behufs der Anwendung der obigen Formel ergiebt sich D:

für 0° = 57,14; für 100° = 60,17;

und daraus:

$$\text{für } 0°: \frac{1}{W} = 0{,}000040970\ V;$$

$$= 0{,}0095245;$$

Digitized by Google

$$\text{für } 100°: \frac{1}{W} = 0{,}000040530\ V;$$

$$= 0{,}0095450;$$

für 0°: W = 104,99°; = 104° 59′. für 100°: W = 104,76°; = 104° 46′.

Die Aenderung des Polkantenwinkels wäre hiernach für 100° Temperaturunterschied 13 Minuten. Nach Mitscherlich beträgt sie 8,5 Minuten. Diese Differenz erklärt sich, wenn man die Schwierigkeiten der unmittelbaren Messung der Aenderung und die Unsicherheit der in der letzten Rechnung angewandten Data bedenkt. Die Aenderung stimmt aber, und diefs ist die Hauptsache, in der *Art* mit Mitscherlich's Erfahrung vollkommen überein: der Polkantenwinkel mufs durch Erwärmung weniger stumpf werden.

Das im frühern Enthaltene führt zu einer für die Chemie äufserst wichtigen Frage, nämlich, ob man die gefundenen Wahrheiten dazu anwenden könne, auf die nähern Bestandtheile in chemischen Verbindungen, auf die Art, wie die Elemente darin gruppirt sind, zu schliefsen.

Der Gedanke liegt am nächsten, dafs in isomorphen Körpern nur solche Bestandtheile sich vertreten können, mithin wirklich nähere Bestandtheile sind, welche gleiches Atomvolum haben. Es läfst sich nicht wohl einsehen, wie ein Körper einen andern in einer Verbindung ersetzen soll, ohne dafs Formänderung erfolgt, wenn der eintretende Körper nicht denselben Raum erfüllt, wie der austretende. Betrachtet man jedoch mit dieser Idee ausgehend die zusammengesetzten isomorphen Substanzen, sucht man ihr folgend die näheren Bestandtheile, so kommt man auf Wider-

Digitized by Google

sprüche, die für jetzt sich noch nicht deuten lassen. Ich will wenigstens hier einige der Punkte herausheben, welche vorzugsweise der Aufklärung zu bedürfen scheinen.

Der geäufserten Ansicht nach könnte man in den Sauerstoffsalzen des Baryums und des Strontiums sich nicht die Oxyde als nähere Bestandtheile denken, da ihre Atomvolume nicht gleich sind:

Ba O	4,732 Karsten	956,88	202,22
Sr O	3,932 Karsten	647,29	164,62.

Aber die Atomvolume der Metalle scheinen gleich zu seyn. Die specifischen Gewichte derselben, so gut wir sie bis jetzt nach den unsicheren Ableitungen aus den Oxyden und schwefelsauren Salzen kennen, (vergl. die oben angeführte Abhandlung in Poggendorff's Annalen) geben die Resultate:

Ba	3,60 aus Ba O	856,88	238,02
	5,50 aus Ba O, SO_3		155,80
	4,55 Mittel		188,33
Sr	2,37 aus Sr O	547,29	230,93
	3,35 aus Sr O, SO_3		163,37
	2,86 Mittel		191,36

Die Ableitungen aus den analogen Verbindungen, deren Resultate wahrscheinlich mit Fehlern in demselben Sinne behaftet sind, und die Mittel aus ihnen geben übereinstimmende Resultate. Aber sonderbarer Weise stimmt das Atomvolum des Blei's gar nicht damit zusammen *):

Pb	11,388 Karsten	1294,5	113,67
	11,330 Kupffer		114,25

*) So unsicher die Bestimmung der Atomvolume von Baryum und Strontium ist, so kann man doch mit Gewifsheit sagen, dafs sie dem des Blei's nicht gleich sind. Fände Gleichheit statt, so müfste nämlich das specifische Gewicht des Baryums = 7,5, das des Strontiums = 4,8 seyn.

Digitized by Google

während das Atomvolum des Bleioxyds sich dem des Strontians sehr nähert:

PbO	9,500 Boullay	1394,5	146,79
	9,209 Karsten		151,42

In den isomorphen Sauerstoffsalzen von Magnesium und Calcium haben wieder die Oxyde dieser Metalle nicht gleiches Atomvolum:

MgO	3,200 Karsten	258,35	80,73
CaO	3,179 Boullay	356,02	111,99
	3,161 Karsten		112,63

Aber die Atomvolume der Metalle (deren Dichtigkeit wieder aus den Verbindungen hergeleitet) scheinen sich nahe zu kommen:

Mg	0,89 aus MgO	158,35	177,92
	1,09 aus MgO, SO_3		145,27
	0,99 Mittel		159,95
Ca	1,15 aus CaO	256,02	222,62
	2,13 aus CaO, SO_3		120,20
	1,64 Mittel		156,11

Betrachten wir die grofse Gruppe von Metallen, deren schwefelsaure Oxyde mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniumoxyd und 6 Atomen Wasser isomorphe Doppelsalze bilden: Magnesium, Kupfer, Eisen, Mangan, Kobalt, Zink, Nickel, Cadmium. Die Zusammenstellung der Atomvolume der Metalle giebt:

Mg	0,99	?	158,35	159,95
Cu	8,959	Berzelius	395,70	44,168
Fe	7,790	Karsten	339,21	43,544
Mn	8,03	Bachmann	345,90	43,075
Co	8,513	Berzelius	368,99	43,345
Zn	6,915	Karsten	403,23	58,312
Ni	8,477	Baumgartner*	369,68	43,610
Cd	8,636	Karsten	696,77	80,682

Digitized by Google

Von der Uebereinstimmung, die hier unter den Atomvolumen der meisten Metalle herrscht, machen das Zink und das Cadmium eine Ausnahme; das Atomvolum des Magnesiums entfernt sich noch viel weiter von der am öftesten sich ergebenden Zahl.

Sucht man die Atomvolume der Oxyde, deren Dichtigkeit bekannt ist, so erhält man:

MgO	3,200 Karsten	258,35	80,733
CuO	6,430 Karsten	495,70	77,092
	6,130 Boullay		80,865
MnO	4,726 Herapath	445,90	94,352
ZnO	5,600 Boullay	503,23	89,862
	5,734 Karsten		87,762
CdO	6,950 Karsten	796,77	114,64

Und die Betrachtung der Atomvolume der wasserfreien schwefelsauren Salze von bekannter Dichtigkeit giebt:

MgO, SO_3	2,607 Karsten	759,51	291,34
CuO, SO_3	3,572 Karsten	996,86	279,07
ZnO, SO_3	3,400 Karsten	1004,39	295,41

In diesen wenigen eben erwähnten Fällen finden wir also bedeutende Widersprüche. Es ist nicht anzunehmen, dafs die Constitution der Bleioxydsalze eine andere sey, als die der Barytsalze, und doch scheinen sich beide an das Mittelglied, die Strontiansalze, auf ganz verschiedene Weise anzuschliefsen: Bleioxyd an Strontian, Strontium an Baryum. Der allerdings beachtenswerthe Umstand, dafs das metallische Blei selbst nicht neben Strontium und Baryum, die schon an und für sich zusammen zu gehören scheinen, zu stellen ist, sondern dafs erst zwischen den Verbindungen Aehnlichkeit statt hat und nun zwar eine gröfsere zwischen den Strontium- und Bleiverbindungen, als zwischen beiden und den Baryumverbindungen (hinsichtlich der Krystallform

Digitized by Google

in den Axenverhältnissen, und hinsichtlich der Gleichheit des Atomvolums), dafs also hiernach allerdings zwischen den Baryt- und Strontiansalzen ein anderes Verknüpfungsband zu seyn scheint, als zwischen den Strontian- und Bleioxydsalzen: kann er uns berechtigen, den Isomorphismus der Strontian- und Barytsalze als Isomorphismus von *Metall*verbindungen, den der Strontian- und Bleioxydsalze als Isomorphismus von *Oxyd*verbindungen anzusehen? Man hätte dann das Schema

Ba Sr

Sr O Pb O

und dächten wir uns die Barytsalze in Strontiansalze und diese in Bleioxydsalze übergehen, so würden sich im ersten Falle die Metalle, im zweiten die Oxyde austauschen, man hätte gewissermafsen in den Strontiansalzen zwei Constitutionen anzunehmen, was nicht angeht. Bemerkenswerth ist noch, dafs in den sauerstofffreien Verbindungen, wie wir unten sehen werden, wohl Gleichheit des Atomvolums zwischen den Strontium- und Baryumverbindungen, aber nicht zwischen ihnen und den Bleiverbindungen statt hat.

Man ersieht, dafs man so keinen Schlufs für die Entscheidung der Frage ziehen kann, ob in den Sauerstoffsalzen das Metall oder das Metalloxyd als näherer Bestandtheil zu betrachten ist. In den Magnesia- und Kalksalzen wäre das Metall näherer Bestandtheil; die Atomvolume der Metalle sind nicht gleich. In den Sauerstoffsalzen von Chrom, Eisen und Aluminium hingegen wäre das Oxyd näherer Bestandtheil; die Atomvolume der Oxyde dieser Metalle sind, wie wir oben sahen, unter sich gleich, das Atomvolum der Metalle selbst nicht; das des Chroms ist 69, das des Eisens 44, das des Aluminiums 110 (die Herleitung des specifischen Gewichts dieses letzten Metalls aus dem Oxyd giebt 1,61, die aus dem schwefelsauren Salze 1,50; das Mittel aus beiden giebt das vorstehende Volum).

Digitized by Google

In der erwähnten Reihe von Metallen, welche isomorphe schwefelsaure Doppelsalze bilden, haben Kupfer, Eisen, Mangan, Kobalt und Nickel gleiches Atomvolum. Magnesium hat mit keinem von diesen Metallen gleiches Atomvolum, aber Magnesiumoxyd mit Kupferoxyd. Zink theilt weder mit Magnesium noch mit Kupfer Gleichheit des Atomvolums, noch Zinkoxyd mit Magnesiumoxyd oder Kupferoxyd, aber schwefelsaures Zinkoxyd mit schwefelsaurer Magnesia. Die Art also, wie diese verschiedenen Metalle nach und nach in jene isomorphe Gruppe eintreten, wäre:

Fe, Mn, Co, Ni, Cu
CuO, MgO
MgO, SO_3 ZnO, SO_3.

Hier bleibt noch sehr viel aufzuklären, und vielleicht ist nur von genauem Studium der Krystalle jeder Gruppe, von Aufsuchung der kleinsten Verschiedenheiten der Form Licht zu erwarten.

Es geht aus dem Vorhergehenden schon hervor, dafs Isomorphismus analog componirter Verbindungen statt haben kann, ohne dafs Isomorphismus der analog componirenden Elemente daraus folgt. Wenn Zinnoxyd und Titansäure isomorph sind, so sind es defswegen noch nicht Zinn und Titan; im Gegentheil, die Atomvolume dieser Metalle sind ganz verschieden:

Sn	7,291 Karsten	735,29	100,85
Ti	5,280 Karsten	303,69	57,51

Und ebenso wenig kann man von Isomorphismus des Eisens mit dem Titan sprechen, weil Eisenoxyd und Ilmenit isomorph sind; das Atomvolum des Titans ist 57, das des Eisens 44.

Digitized by Google

Phosphorverbindungen sind mit Arsenverbindungen, diese mit Antimonverbindungen isomorph; defsungeachtet sind die Atomvolume von Phosphor, Arsen und Antimon nicht gleich:

P	1,770	Berzelius	196,16	110,82
As	5,630	Karsten	470,04	83,49
Sb	6,701	Karsten	806,45	120,34

Sind es die der Säuren?

$P_2 O_5$	2,687	Thénard	892,3	332,08
$As_2 O_5$	3,734	Karsten	1440,1	385,67

In den isomorphen molybdänsauren und wolframsauren Salzen haben hingegen die Metalle der Säuren gleiches Atomvolum:

Mo	8,615 8,636	Bucholz	598,3	69,443 69,275
W	17,60 17,40 17,22	d'Elhuyart Bucholz Allen	1183,2	67,227 67,998 68,710

Das Atomvolum des Chroms stimmt hiermit sehr genau zusammen:

Cr	5,096	Thomson	351,82	69,038

Chromsäure bildet mit Bleioxyd eine Verbindung, welche mit der analogen molybdän- und wolframsauren auch gleiches Atomvolum theilt (das des molybdänsauren Bleis fanden wir oben 342 — 339, das des wolframsauren 355 — 360):

PbO, CrO_3	5,951 6,004	Breithaupt Mohs	2046,3	343,86 340,82

obgleich die Form der natürlich vorkommenden Krystalle der ersteren Salze mit der des letzteren in keinem Zusammenhange steht. Allein nach Johnston ist das chromsaure Bleioxyd dimorph, und besitzt in der seltner vorkommenden Form die des molybdänsauren und wolframsauren Bleis.

Digitized by Google

Auch die Säuren von Molybdän und Wolfram haben gleiches Atomvolum:

MoO_3	3,460 Thomson	898,3	259,61	
	3,49 Berzelius		257,38	
WO_3	5,274 Herapath	1483,2	281,23	
	6,120 Berzelius		242,36	
	7,140 Karsten		207,73	

und wenn man diese Gleichheit auch bei der Chromsäure voraussetzen darf, und das Mittel aus den übereinstimmenderen Zahlen für das Atomvolum der Molybdänsäure zu Grunde legt, so ist das specifische Gewicht der Chromsäure $= \frac{651,82}{258,50} = 2,52$.

Die Schwefelsäure ist der Chromsäure isomorph, und ihr Atomvolum schliefst sich dem der obigen Säuren an:

SO_3	1,970 Bussy	501,17	254,39	
	1,955 Baumgartner *		256,35	

ohne dafs indefs das Atomvolum des Schwefels dem des Chroms nahe käme:

S	1,989 Karsten	201,17	101,14

Platin, Palladium, Iridium, Osmium, welche isomorphe Doppelchloride eingehen, haben gleiches Atomvolum:

Pt	21,45 Berzelius	1233,3	574,95
Pd	10,923 Breithaupt	665,8	609,58
	12,10 Vauquelin		550,28
	11,511 Mittel		579,93
Jr	19,50 / 23,5 Mohs	1233,3	?
Os	19,5 Thénard	1244,2	?

Die Angaben für Iridium und Osmium sind zu unsicher, um daraus etwas Bestimmtes ableiten zu können; die für das

Digitized by Google

letztere geht auf natürlich vorkommendes (unreines) Metall. Doch ist ersichtlich, dafs die Dichtigkeiten beider Metalle von der des Platins nur sehr wenig abweichen können.

Ich will noch einige Beispiele geben, wo gleiches Atomvolum statt hat, oder wo das Gegentheil von Interesse ist.

Den analogen Verbindungen von Magnesia und von Kalkerde scheint durchweg gleiches Atomvolum zuzustehen; wir sahen es oben bei den kohlensauren Salzen, auch bei den schwefelsauren ist es der Fall:

MgO, SO_3	2,607	Karsten	759,51	291,34
CaO, SO_3	2,927	Karsten	857,18	292,85

Chlorstrontium und Chlorbaryum haben gleiches Atomvolum, aber das des Chlorbleis weicht so davon ab, dafs man die Ursache nicht wohl Versuchsfehlern zuschreiben kann:

$BaCl_2$	3,860	Boullay	1299,5	336,66
	3,704	Karsten		350,84
$SrCl_2$	2,803	Karsten	989,9	353,18
$PbCl_2$	5,802	Karsten	1737,2	299,40
	5,682			305,72

(Die erste Angabe für den letzten Körper geht auf nicht geschmolzenes, die zweite auf geschmolzenes Chlorblei.)

Betrachtet man die analogen Verbindungen von Kalium und Ammonium, so findet man eine grofse Uebereinstimmung in den Atomvolumen, wie diefs auch schon aus dem Isomorphismus derselben folgt. Die entsprechenden Natriumverbindungen sind weit davon entfernt, sich in dieser Be-

Digitized by Google

ziehung anzuschliefsen; ihr Atomvolum kommt hingegen stets dem der correspondirenden Silberverbindungen nahe.

Die Chlorverbindungen ergeben:

$K Cl_2$	1,836 Kirwan		932,57	507,95
	1,915 Karsten			486,99
	1,945 Kp.			479,47
$N_2 H_8 Cl_2$	1,450 Wattson		669,61	461,81
	1,528 Mohs			438,24
	1,50 Kp.			446,41
$Na Cl_2$	2,078 Karsten		733,55	353,01
	2,15 Kp.			341,18
$Ag Cl_2$	5,501		1794,3	326,18
	5,458	Karsten		328,75

(Die erstere Angabe für Chlorsilber bezieht sich auf nicht geschmolzenes, die zweite auf geschmolzenes.)

Die salpetersauren Verbindungen:

$KO, N_2 O_5$	1,933 Wattson		1267,0	655,47
	2,101 Karsten			603,04
	2,05[illegible] Kp.			615,64
$N_2 H_8 O, N_2 O_5$	1,707 Kp.		1004,0	588,16
	1,579 Hassenfratz			635,84
NaO, N_2O_5	2,256 Karsten		1067,9	473,35
	2,188 Marx			488,07
	2,096 Klaproth			509,50
	2,200 Kp.			485,43
AgO, N_2O_5	4,355 Karsten		2128,7	488,79

Die kohlensauren Verbindungen:

KO, CO_2	2,264 Karsten	866,36	382,67
NaO, CO_2	2,466 Karsten	667,34	276,86
AgO, CO_2	6,077 Karsten	1728,1	284,36

Die schwefelsauren Verbindungen von Natron und

Digitized by Google

Silberoxyd habe ich schon oben angeführt; ihr Atomvolum ist 364. Das des schwefelsauren Kalis weicht wieder davon ab:

KO, SO_3	2,623 Karsten	1091,1	415,97

Das Atomvolum des Natrons scheint übrigens nicht dasselbe zu sein, wie das des Silberoxyds:

NaO	2,805 Karsten	390,90	139,36
AgO	7,250 Boullay 8,256 Karsten	1451,6	200,22 175,82

Bestände ein Isomorphismus zwischen Natron- und Kalisalzen, und Dimorphismus für die ersteren, so müfste sich die Dichtigkeit dieser sehr stark ändern, um gleiches Volum mit dem der Kalisalze hervorzubringen. Hingegen liegt die Idee sehr nahe, Kalium und Ammonium möchten in demselben Verhältnisse zu einander stehen, wie Eisen, Mangan u. s. w., oder eine ähnliche Gruppe; sie möchten gleiches Atomvolum haben. Das des Kaliums ist 566,39; das specifische Gewicht des Ammoniums hieraus berechnet, wäre 0,40. Hiermit würde sich das Aufschwellen des Quecksilbers bei der Bildung des Ammoniumamalgams einigermafsen erklären: nehmen 10 Gewichtstheile Quecksilber, 1 Theil Ammonium auf, so würde das specifische Gewicht des Amalgams (keine Modification der Dichtigkeit vorausgesetzt) = 3,4 seyn; das Volum des Quecksilbers müfste auf das 4,4fache anschwellen.

Chlor, Jod, Brom, Fluor bilden eine Gruppe von Körpern, welche in ihrem ganzen Verhalten sich äufserst nahe kommen; das Cyan schliefst sich ihnen an. Die Atomvolume dieser Körper sind gleich:

Digitized by Google

Cl	1,33	Faraday	221,33	166,42
J	4,948	Gay-Lussac	789,15	159,49
Br	2,99	Löwig	489,15	163,60

Diese Zahlen kommen einander so nahe, dafs an der Gleichheit nicht zu zweifeln ist; für die richtigste Zahl halte ich die aus dem specifischen Gewichte des Jods resultirende, da die Dichtigkeit eines festen Körpers nicht so bedeutend durch die Temperatur (auf deren Verschiedenheit bei den Beobachtungen hier keine Rücksicht genommen ist) afficirt wird. Denken wir uns das obige, bei 17° gefundene, specifische Gewicht des Jods für 0° noch gültig, so wäre, aus dem Atomvolum des Jods das specifische Gewicht des Broms abgeleitet, dieses bei dieser Temperatur = 3,067; bei 20° ist es 2,99; seine Ausdehnung durch die Wärme wäre also noch nicht halb so grofs, als die des Alkohols; sie ist aber sicher viel gröfser, und der Punkt, wo uns der Versuch geradezu die Gleichheit der Atomvolume zeigt, liegt also noch viel näher bei mittlerer Temperatur. — Die Untersuchung des specifischen Gewichts des flüssigen Chlors, eines künstlich condensirten Gases, mufs nothwendig grofsen Unsicherheiten unterworfen seyn; die kleine Differenz des daraus sich ergebenden Atomvolums von dem des Jods kann uns nicht wundern.

Das specifische Gewicht des Fluors im nicht expandirten Zustande kann hiernach unmöglich von $\frac{116,90}{159,49} = 0,733$ sehr verschieden seyn.

Das ähnliche Verhalten des Cyans berechtigt uns, diesen Schlufs auch auf es auszudehnen. Sein specifisches Gewicht im flüssigen Zustande ist wahrscheinlich $= \frac{164,96}{159,49}$ $= 1,034$. Bei der Bestimmung der Dichtigkeit durch den

Digitized by Google

Versuch dieselben Fehlerquellen vorausgesetzt, wie bei der des Chlors (da die Mittel beide flüssig zu erhalten dieselben sind) müfste die Beobachtung $\frac{164,96}{166,42} = 0,98$ ergeben. Die Angabe Faraday's nach seinen Versuchen ist wirklich: 0,9 ungefähr.

Das im Frühern Behandelte führt noch zu einem seltsamen Schlusse: Betrachtet man das darin Enthaltene aus schliefslich, so wird es nämlich wahrscheinlich, dafs das Atomgewicht des Silbers ein anderes ist für das Metall an und für sich, ein andres in seinen Verbindungen; beim Natrium scheint dasselbe statt zu haben. Die jetzt gebräuchlichen (Berzelius'schen) Zahlen wären die in den Verbindungen gültigen; Silberoxyd stände bei Natron, Silber aber nicht bei Natrium, sondern mit der Hälfte seines Atomgewichts in den Verbindungen bei dem Gold; Natrium nicht bei dem Silber, sondern mit dem Doppelten seines Atomgewichts in den Verbindungen bei dem Kalium. Dafs das Atomgewicht des Silbers in seinen meisten Verbindungen so ist, wie es Berzelius annahm, ergiebt sich, die Richtigkeit des Atomgewichts des Natriums in seinen Verbindungen vorausgesetzt, aus dem Isomorphismus und der Gleichheit des Atomvolums dieser Verbindungen, dafs das Atomgewicht des Silbers an und für sich nur halb so grofs ist, zeigt die Bestimmung seiner specifischen Wärme; für das Natrium fehlt noch ein ähnlicher Beweis; wir können uns nur an das im Anfange über sein Atomvolum Geäufserte halten.

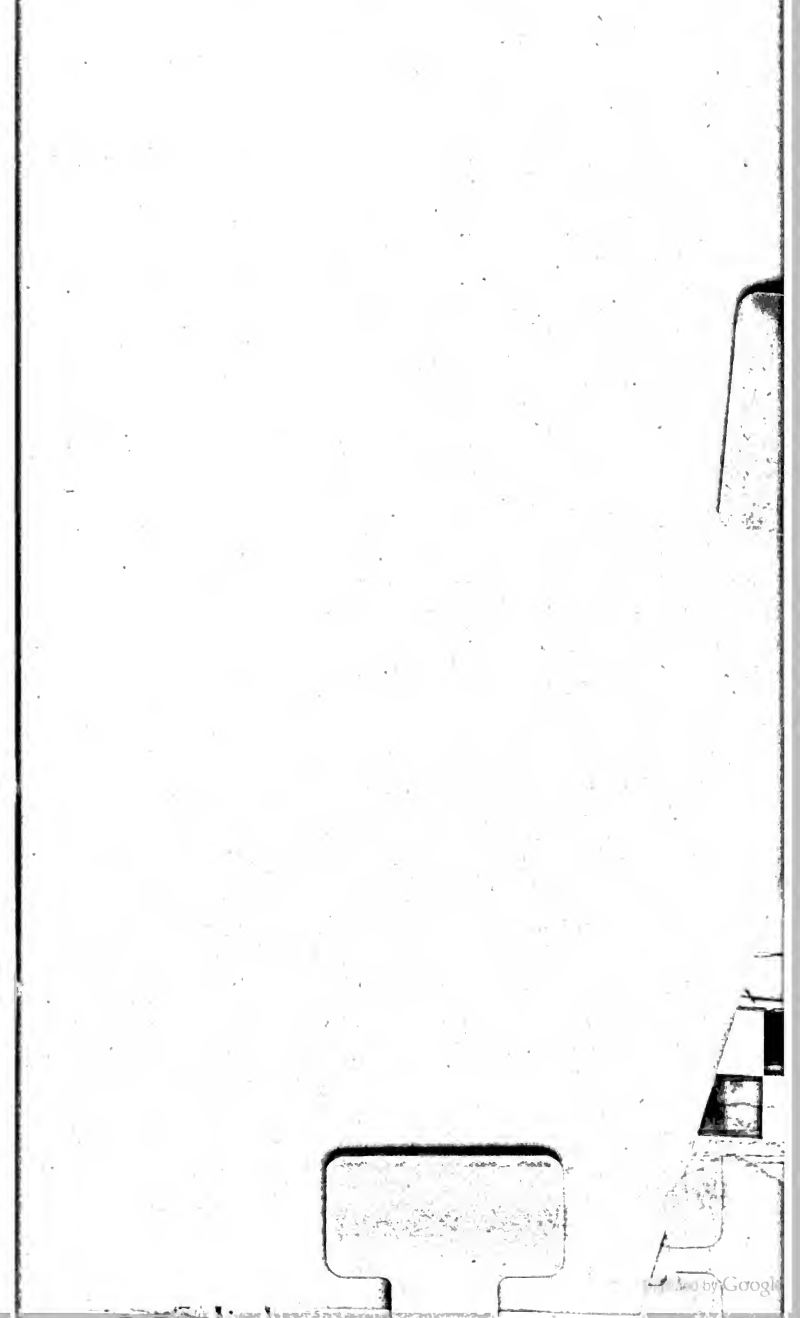
Dimorphen Körpern gehören zwei verschiedene Krystallformen zu, mithin wahrscheinlich auch zwei verschiedene

Digitized by Google

Atomvolume, wofür auch das spricht, dafs meistens eine dimorphe Substanz in jeder Form ein besondres specifisches Gewicht hat. In welcher Form ein dimorpher Körper krystallisirt, hängt von der Temperatur ab, bei welcher diefs geschieht; einen Einflufs der Temperatur auf die Gestalt fanden wir schon oben. Die specifischen Gewichte derselben dimorphen Körpers in seinen verschiedenen Formen weichen von einander und von der Dichtigkeit dieses Körpers im amorphen Zustande nur wenig ab; Dimorphismus scheint also dann eintreten zu können, wenn zwei verschiedene Krystallsysteme nahe dasselbe Atomvolum erfordern, wenn die Differenz zwischen dem Atomvolum für das eine und dem für das andre Krystallsystem nur so grofs ist, dafs die Ausdehnung des Körpers durch die Wärme hinreicht, durch Aenderung des Atomvolums ihn aus dem einen Krystallsysteme in das andre überzutragen. Ehe jedoch in dieser Beziehung etwas Bestimmtes geäufsert werden kann, müssen die Relationen zwischen gewissem Atomvolum und gewissem Krystallsysteme bestimmt seyn. Hier nur noch das, dafs in dem Vorhergehenden kein Grund zu liegen scheint, den Dimorphismus als auf Polymerie beruhend zu betrachten.

Ich habe hier die ersten Ergebnisse einer Betrachtungsweise mitgetheilt, welche weiter fortgesetzt, der Chemie sicher nicht ohne Nutzen ist. Das specifische Gewicht, diese bisher bei festen oder flüssigen Körpern für das eigentliche Wesen derselben so gleichgültige, höchstens als empirisches Kennzeichen der Reinheit nützliche Eigenschaft erhält nun wenigstens eine bestimmte Bedeutung, und ich glaube, dafs die Kenntnifs der Dichtigkeit eines Körpers und seiner Zusammensetzung, seines Atomgewichts, hinreicht, einen Schlufs

Digitized by Google

auf seine Krystallform zu ziehen. Der Zusammenhang des specifischen Gewichts mit dem Isomorphismus kann vielleicht dazu dienen, dieser Lehre bestimmte Principien noch hinzuzufügen, und dem Mifsbrauche derselben entgegenzutreten, den Isomorphismus je eines beliebigen Paars Körper durch die verwegensten Kettenschlüsse beweisen zu wollen. Sehr wenig ist nur im Vorstehenden gelöst, im Vergleiche mit der Menge der Fragen, welche alle noch in mehr oder weniger naher Beziehung zu den darin verhandelten Gegenständen stehen, aber ich glaube nicht, dafs bei einer ersten Arbeit über ein solches Thema dieses nur in irgend einer Richtung leicht erschöpft werden könne.

Digitized by Google